

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 28/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/35825 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. November 1996 (14.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH96/00173 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Mai 1996 (07.05.96) (30) Prioritätsdaten: 1330/95-2 8. Mai 1995 (08.05.95) CH (71)(72) Anmelder und Erfinder: TANNENBERGER, Helmut [AT/CH]; 218, la Villette, CH-1450 Le Château de Sainte-Croix (CH).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: WORKPIECE FOR HIGH-TEMPERATURE USES AND PROCESS FOR PRODUCING IT		
(54) Bezeichnung: WERKSTÜCK FÜR ANWENDUNGEN BEI HOHEN TEMPERATUREN UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to the widest variety of workpieces for high-temperature use. The workpieces are given a coating layer system making it possible to combine certain desired surface properties with certain desired bulk properties of the basic material in a favourable manner. The invention also relates to a process consisting of a combination of individual steps making it possible to produce the workpiece of the invention in the best possible way. The workpiece of the invention may be used to form a dipolar separator and an electrolyte substrate in high-temperature solid-electrolyte fuel cells, a gas turbine blade, a steam turbine blade, a combustion chamber wall, a heating boiler wall, an injection nozzle, a measuring probe casing or an optical component.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung betrifft Werkstücke verschiedenster Art für Anwendungen bei hohen Temperaturen. Sie ist dadurch charakterisiert, dass die Werkstücke mit einem Schichtsystem bedeckt sind, das erlaubt, in günstigster Weise bestimmte gewünschte Oberflächeneigenschaften mit bestimmten gewünschten Bulk-Eigenschaften des Grundmaterials zu kombinieren. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren, bestehend aus einer Kombination von einzelnen Verfahrensschritten, das es erlaubt, das erfindungsgemäße Werkstück in optimaler Weise herzustellen. Das erfindungsgemäße Werkstück findet seine Anwendung unter anderem als bipolare Trennplatte und Elektrolytträger in Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzellen, als Gasturbinenschaufel, Dampfturbinenschaufel, Brennkammerwand, Heizkesselwandung, Einspritzdüse, Messfühlerummantelung oder optisches Element.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Werkstück für Anwendungen bei hohen Temperaturen und Verfahren zu seiner Herstellung.

Die Anforderungen an Werkstücke, die bei erhöhten Temperaturen (über 300 bis 400° C) für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt werden, steigen ständig. Sie werden ausserdem immer komplexer. So werden häufig neben den Eigenschaften des massiven Werkstoffes, wie z.B. Formgebbbarkeit, Festigkeit oder thermischer Ausdehnungskoeffizient, auch spezielle Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Korrosionsbeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit, oder optische Eigenschaften, gefordert. Die Kombination aller dieser Eigenschaften wird kaum von einem Werkstoff erfüllt. Um trotzdem eine solche Anwendung zu ermöglichen, wird entweder ein Werkstoff gewählt, der gerade einen noch tragbaren Kompromiss der geforderten Eigenschaften erlaubt, oder man versucht, dem Werkstoff mit den gewünschten Bulk-Eigenschaften durch Oberflächenbeschichtung die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu verleihen. Die letztere Möglichkeit ist für Anwendungen bei Raumtemperatur oder mässig erhöhten Temperaturen sehr häufig erfolgreich. Sie unterliegt jedoch drastischen Einschränkungen für Hochtemperaturanwendungen. Im allgemeinen ist die Lebensdauer beschichteter Werkstoffe bei hohen Temperaturen kurz, da wegen der hohen Temperatur verschiedene schädliche Reaktionen, wie z.B. Korrosion in der Grenzfläche Beschichtung - massiver Werkstoff oder Reaktion zwischen dem Werkstoff und dem Beschichtungsmaterial schnell verlaufen und damit die gewünschten Eigenschaften verloren gehen. Versuche, z.B. Gasturbinenschaufeln durch eine Beschichtung mit Platin gegen die Hochtemperaturgaskorrosion zu schützen, sind in der Praxis nicht erfolgreich gewesen. Ein erfolgreiches Beispiel für den Einsatz von Beschichtungen bei hohen Temperaturen ist dagegen z.B. die Auskleidung von Gasturbinenbrennkammern mit einer durch Plasmaspritzen aufgebraute Keramikschicht. Die Keramikschicht ist gegenüber der metallischen Brennkammer chemisch inert und somit gibt es auch keine schädliche Reaktionen zwischen dem Grundmaterial und der Beschichtung. Dieses Verfahren ist aber teuer; Nebeneffekte, wie z.B. Risse und Abplatzen wegen der Sprödigkeit des keramischen Beschichtungsmaterials sowie unterschiedlicher thermischer Ausdehnung bringen zusätzliche Probleme. Die Auswahl von praktisch interessanten und anwendbaren Kombinationen aus Metall und Keramik ist darüberhinaus ausserordentlich beschränkt.

Es ist daher ausserordentlich wünschbar, über metallische Beschichtungen, die wesentlich mehr Anwendungsmöglichkeiten bieten, auf metallischen Grundmaterialien anderer Natur als die Beschichtung zu verfügen, die einem gegebenen Basismaterial die gewünschten Oberflächeneigenschaften verleihen und beim Einsatz bei hohen Temperaturen eine lange Lebensdauer aufweisen. Es ist darüberhinaus wünschbar, das solche Beschichtungen mittels bekannten, billigen Verfahren aufgebracht werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein solches Beschichtungssystem und ein vorteilhaftes Verfahren zu seiner Herstellung. Das Beschichtungssystem ist dadurch gekennzeichnet, das es aus mehreren Schichten besteht, wobei die erste Schicht, die mit dem metallischen Grundmaterial in Kontakt steht, aus einem Nitrid der Metalle der 4. und 5. Gruppe, wie z.B. Titanitrid oder Niobiumnitrid, im folgenden Metallnitridschicht genannt, besteht, während die darauffolgende Schicht aus einem Metall, oder einer Kombination von Metallen, die die gewünschten Oberflächeneigenschaften besitzen, besteht. Das erfindungsgemässe Schichtsystem kann an und für sich durch verschiedene Verfahren aufgebracht werden. Es hat sich aber herausgestellt, dass das im folgenden beschriebene Verfahren besonders gute Resultate zeitigt und darüber hinaus kostengünstig ist. Dieses Verfahren zur Herstellung des Beschichtungssystem ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt auf den metallischen Grundkörper, der im übrigen bereits die für seinen Einsatz notwendige Form hat, die Metallnitridschicht durch ein an sich bekanntes Verfahren, wie z.B. durch Vakuumverfahren wie Sputtern, reaktives Sputtern, Aufdampfen u.ä. oder CVD, Plasma - CVD oder andere geeignete Verfahren, aufgebracht wird. In einem zweiten Schritt wird auf die Metallnitridschicht eine dünne Schicht aus einem Metall oder einer metallischen Legierung ebenfalls durch ein Vakuumverfahren, bzw. CVD oder andere geeignete Verfahren, vorzugsweise aber durch das selbe wie die Metallnitridschicht, aufgebracht. In einem dritten Schritt wird durch galvanische Abscheidung die Metallschicht, oder eine Kombination von Metallschichten, oder eine metallische Legierung, welche die gewünschten Oberflächeneigenschaften besitzen, aufgebracht. Der zweite Verfahrensschritt kann unter Umständen durch eine in der galvanischen Abscheidungstechnik wohlbekannten "Aktivierung" der Metallnitridschicht ersetzt werden.

Die erfindungsgemässen Werkstücke können in verschiedensten Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden. Sie sind z.B. Gasturbinenschaufeln, Brennkammerwände, Heizkesselwandungen, andere Teile, die hohen Temperaturen ausgesetzt sind, wie Mess-Sonden, Einspritzdüsen, oder z.B. Spiegel, die zeitweilig oder dauernd heissen Gasen oder starker Strahlung ausgesetzt sind.

Eine besonders interessante Anwendung des erfindungsgemässen Werkstückes ist sein Einsatz als bipolare Trennelemente oder als Elektrolytträger in Hochtemperatur - Festelektrolyt - Brennstoffzellen.

Die geforderten Eigenschaften dieser Teile sind besonders komplex. Ihre geometrische Form ist entweder röhrenförmig oder plattenförmig. Sie müssen den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben wie kubisch stabilisiertes Zirkonoxyd, sie müssen elektrisch gut leitend sein, sie dürfen keine schädlichen Einflüsse auf die ihnen benachbarten Elektroden ausüben, und sie sind auf ihren beiden Seiten unterschiedlicher Hochtemperatur Korrosionsbeanspruchung ausgesetzt: auf der einen Seite heisser Luft, auf der anderen Seite reduzierenden und zum Teil karburierenden Brenngasgemischen. Zahlreiche Versuche zur Realisierung dieser Teile ergaben bis jetzt keine vollständig befriedigenden und alle Anforderungen erfüllende Resultate. Superlegierungen auf Nickel - oder Kobaltbasis haben einen wesentlich zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Ferritische Stähle, selbst mit einem Chromgehalt von 24% Chrom, haben zwar den richtigen Ausdehnungskoeffizienten, widerstehen aber weder der Luft-, noch der Brenngaskorrosion in genügendem Masse. Eine Speziallegierung mit mehr als 90% Chromgehalt hat zwar ebenfalls den richtigen Ausdehnungskoeffizienten und widersteht sehr gut der Luft - Hochtemperatur - Korrosion, ist aber anfällig gegenüber karburierenden Gasgemischen und vergiftet vor allem die Kathoden aus den üblichen Perovskitmaterialien, ist praktisch nur in Plattenform realisierbar und ist überdies sehr teuer. Beschichtungen mit dem gleichen Perovskitmaterial wie die Kathode verbessern zwar die Situation, verteuern aber diese Lösung noch mehr. Perovskite oder andere elektronenleitende Oxyde als Material für diese Elemente haben schlechte mechanische Eigenschaften und ihre Leitfähigkeit ist relativ gering.

Das erfindungsgemässe Werkstück stellt hier eine besonders einmalige und günstige Lösung dar.

Die folgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1:

Das Beispiel betrifft eine bipolare Trennplatte in Hochtemperatur - Festelektrolyt - Brennstoffzellen. Als Basismaterial wählt man eine Legierung mit dem gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie kubisches Zirkonoxyd, am besten einen ferritischen Stahl mit einem Chromgehalt von mindestens 13%, der sehr gut bearbeitbar ist. Die runde oder quadratische Platte von 1 bis 2mm Dicke trägt auf mindestens einer Seite in hexagonaler Symmetrie mit einem Abstand von ~5mm angeordnete Beinchen von ~1mm Durchmesser und mindestens 2mm Höhe, die z.B. durch Pressen oder einem anderen bekannten Verfahren auf die Platte aufgebracht werden. Die Platte wird darauf allseitig durch Sputtern mit einer 1 bis 3 mü dicken Schicht aus Titannitrid bedeckt. Auf diese Metallnitridschicht wird im gleichen Gerät, ohne das Vakuum zu brechen, ebenfalls durch Sputtern eine 2 bis 10 mü dicke Schicht aus Nickel aufgebracht. Auf diese Nickelschicht wird durch galvanische Abscheidung eine 50 mü dicke Nickelschicht aufgebracht, auf welche, ebenfalls durch galvanische Abscheidung, eine 45 mü dicke Chromschicht aufgebracht wird. Das ganze Element wird darauf einer Wärmebehandlung von 5 Stunden bei 900°C unterworfen.

Beispiel 2:

Die Oxydationsbeständigkeit einer Gasturbinenschaufel aus einer hochwarmfesten, durch gerichtete Erstarrung hergestellten Legierung soll durch eine Oberflächenschicht aus Platin verbessert werden. Dazu wird die fertig bearbeitete Turbinenschaufel zunächst durch reaktives Sputtern mit einer 1 bis 3 mü dicken Schicht aus Vanadiumnitrid beschichtet, worauf mit dem selben Verfahren im anschließenden Arbeitsgang, und ohne das Vakuum im Beschichtungskessel zu unterbrechen, eine 0,1 bis 0,5 mü dicke Schicht aus Platin aufgebracht wird. Die Platinschicht wird anschließend durch galvanische Beschichtung auf eine Dicke von 5 bis 10 mü verstärkt.

Beispiel 3:

Eine Heizkesselwand aus ferritischem Stahl, der 24 % Chrom enthält, soll gegen die durch reduzierende, CO haltige Gase bedingte Kohlenstoffkorrosion geschützt werden. Zu diesem Zwecke wird zunächst mittels des CVD - Verfahren eine 2 mü dicke Schicht aus Zirkoniumnitrid auf

das Material aufgebracht und in einem zweiten Schritt darauf durch Sputtern eine 2 mü dicke Schicht aus Nickel. Die Nickelschicht wird darauf durch galvanische Beschichtung auf 50 mü Dicke verstärkt.

Beispiel 4:

Eine kompliziert geformte Einspritzdüse aus einer warmfesten Legierung soll an ihrer Austrittsöffnung verstärkt gegen Korrosion und Erosion durch heisse, schnell strömende Gase geschützt werden. Zu diesem Zwecke wird zunächst mit dem Plasma - Arc Verfahren eine 1 bis 4 mü dicke Schicht aus Titannitrid auf die kritische Stelle aufgebracht, und darauf mit dem gleichen Verfahren, ohne das Vakuum im Beschichtungskessel zu unterbrechen, eine 1 bis 3 mü dicke Schicht aus Kupfer. Darauf wird durch galvanische Beschichtung auf die Kupferschicht eine 50 mü dicke Schicht aus Nickel aufgebracht, und dann, ebenfalls durch galvanische Beschichtung, eine 40 mü dicke Schicht aus Chrom. Durch eine anschliessende Wärmebehandlung, mit oder ohne Schutzatmosphäre, während 5 Stunden bei 850° C wird diese Schichtkombination teilweise homogenisiert. Nach längerem Einsatz dieser Düse kann die durch Erosion beschädigte Schutzschicht erneuert werden. Zu diesem Zwecke wird zuerst die erodierte und korrodierte Oberfläche der Chrom - Nickelschicht abgebeizt, und darauf die Schicht durch galvanische Abscheidung von Nickel und Chrom wieder auf ihre ursprüngliche Dicke gebracht.

Beispiel 5:

Das Beispiel betrifft einen Spiegel mit einer Goldoberfläche für den Einsatz bei hohen Temperaturen. Der Spiegel mit der gewünschten geometrischen Form (z.B. Parabolspiegel) wird aus einer hochtemperaturfesten Legierung hergestellt. Die polierte Oberfläche wird darauf mit einem der oben erwähnten Vakuumverfahren mit einer 0,2 mü dicken Schicht aus Titannitrid beschichtet, die ihrerseits im gleichen Verfahren mit einer 0,1 mü dicken Goldschicht beschichtet wird. Die Goldschicht wird darauf galvanisch auf 0,5 mü Dicke verstärkt, wobei die galvanische Verstärkung die Oberfläche glänzt.

Beispiel 6:

Eine fertig bearbeitete Gasturbinenschaufel aus einer hochwarmfesten Legierung wird zunächst durch CVD mit einer 4 mü dicken Schicht aus Titannitrid beschichtet. Darauf wird auf die Titannitridschicht durch galvanische Abscheidung eine 10 mü dicke Nickelschicht aufgebracht, wobei

die Haftfestigkeit des Nickels auf dem Titannitrid durch eine in der Galvanotechnik wohlbekannte Aktivierung der Oberfläche des Titannitrids bewirkt wird. Darauf wird durch Vakuumplasmaspritzen eine 200 mü dicke Schicht aus MCrAlY aufgebracht und dadurch gegen Hochtemperatur - korrosion und Erosion geschützt.

Beispiel 7:

Eine Dampfturbinenschaufel soll verstärkt gegen Erosion und Korrosion geschützt werden. Zu diesem Zwecke wird auf die zu schützende Oberfläche mittels eines der oben beschriebenen Verfahren eine 3 mü dicke Titannitridschicht aufgebracht, und anschliessend mit dem gleichen Verfahren eine 2 mü dicke Schicht aus Nickel. Die Nickelschicht wird darauf galvanisch auf 15 mü Dicke verstärkt. Auf diese Schicht wird zum Schluss, wieder galvanisch, eine 200 mü dicke Hartchromschicht aufgebracht.

Diese Beispiele sind natürlich nicht erschöpfend. Im Gegenteil, man erkennt aus der Beschreibung und den Beispielen, dass das erfindungsgemässe Schichtsystem ausserordentlich flexibel ist und durch die geeignete Wahl verschiedenster Schichtkombinationen, erfindungsgemäss angeordnet, den verschiedensten Anforderungen angepasst werden kann. Es geht ebenfalls aus der Beschreibung und den Beispielen hervor, dass die Verfahren zur Aufbringung der einzelnen erfindungsgemässen Schichten optimal ausgesucht und den Substraten, bzw. den Schichtwerkstoffen angepasst werden können. Es ist ebenfalls aus den Beispielen ersichtlich, dass das erfindungsgemässe Werkstück auch durch andere Verfahren, bzw. Verfahrenskombinationen, als die, die im Patentanspruch 2 beschrieben sind, hergestellt werden kann.

Patentansprüche

1. Werkstück verschiedenster Art für Anwendungen bei hohen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass seine Oberfläche mit einem Schichtsystem aus mindestens zwei Schichten verschiedener Werkstoffe bedeckt ist, wobei die erste Schicht, die direkt mit dem Werkstück in Verbindung steht, aus einem Metallnitrid besteht, während die darauf folgende Schicht, bzw. die darauf folgenden Schichten je aus einem Metall oder einer metallischen Legierung bestehen.
2. Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemässen Werkstückes, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des fertig bearbeiteten Rohwerkstückes in einem ersten Verfahrensschritt ganz oder teilweise mittels eines an sich bekannten Verfahrens mit dem Metallnitrid beschichtet wird, dass darauf in einem zweiten Verfahrensschritt, mittels des gleichen Verfahrens wie die Metallnitridschicht, eine zweite Schicht aus einem Metall oder einer metallischen Legierung auf das Metallnitrid aufgebracht wird, und dass in einem dritten Verfahrensschritt eine im Vergleich zu den beiden ersten Schichten dickere Schicht aus einem Metall oder einer metallischen Legierung durch galvanische Abscheidung aufgebracht wird.

Unteransprüche:

3. Werkstück laut Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallnitridschicht aus einem Nitrid eines der Metalle der 4. oder 5. Gruppe des periodischen Systems der Elemente besteht.
4. Werkstück laut Patentanspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallnitrid Titanitrid, Zirkoniumnitrid, oder Hafniumnitrid, bzw. Vanadiumnitrid, Niobiumnitrid, oder Tantalnitrid ist.
5. Werkstück laut Patentansprüchen 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Metallnitridschicht zwischen 0,1 und 10 µm liegt.
6. Werkstück laut Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite, mit dem gleichen Verfahren wie die Metallnitridschicht hergestellte Schicht, aus dem gleichen Metall besteht, wie die darauf folgende Schicht,

bzw. aus dem gleichen Metall wie eine der Hauptkomponenten der folgenden Schicht, falls diese eine Legierung ist.

7. Werkstück laut Patentansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der zweiten, mit dem gleichen Verfahren wie die Metallnitridschicht hergestellte Schicht, zwischen 0,1 und 10 µm liegt.

8. Werkstück laut Patentansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die äusserste Schicht des Schichtsystems eine Legierung ist, die mindestens zwei der drei Metalle Nickel, Kobalt und Chrom enthält.

9. Verfahren laut Patentanspruch 2 zur Herstellung eines Werkstückes gemäss Patentansprüchen 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die äusserste Legierungsschicht dadurch hergestellt wird, indem man die einzelnen Legierungskomponenten hintereinander durch galvanische Abscheidung aufbringt und in einer anschliessenden Wärmebehandlung zumindest teilweise homogenisiert.

10. Werkstück laut Patentansprüchen 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als bipolare Trennplatte, bzw. als Elektrolytträger in Hochtemperatur - Festelektrolyt - Brennstoffzellen eingesetzt wird.

11. Werkstück laut Patentansprüchen 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gasturbinenschaufel, Brennkammerwand, Heizkesselwandung, Einspritzdüse, Messfühlerummantelung oder optisches Element eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 96/00173A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,89 07159 (SIEMENS) 10 August 1989	1,3,4,8, 11
A	see claims 1,4,5,7 ---	2
X	EP,A,0 428 740 (THE FURUKAWA ELECTRIC) 29 May 1991	1,3,4,6
A	see page 2, line 1-7; claims 1,7,8,13,15 ---	2
X	WO,A,87 04812 (PRECI-COAT) 13 August 1987	2
A	---	1,3,4
A	GB,A,2 186 000 (TADANOBU OKUBO) 5 August 1987 see page 1, line 1-8 see page 2, line 51 - line 58; claims 1,3 ---	1,2
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1996

Date of mailing of the international search report

27.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. al Application No

PCT/CH 96/00173

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,1 016 309 (SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION) 12 January 1966 see page 1, line 1-20; claim 1 ---	1,2
A	US,A,4 898 768 (HARBHAJAN S. RANDHAWA) 6 February 1990 see claims 1-10 ---	1-4,6
A	GB,A,2 166 162 (THE PARKER PEN COMPANY) 30 April 1986 see claim 1 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 96/00173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8907159	10-08-89	EP-A- 0397731 US-A- 5499905	22-11-90 19-03-96
EP-A-428740	29-05-91	WO-A- 9013685 US-A- 5409762	15-11-90 25-04-95
WO-A-8704812	13-08-87	CH-A- 667361 EP-A- 0258283 JP-B- 8032964 JP-T- 63502288 US-A- 4973388	14-10-88 09-03-88 29-03-96 01-09-88 27-11-90
GB-A-2186000	05-08-87	JP-B- 6039684 JP-A- 62182267	25-05-94 10-08-87
GB-A-1016309		NONE	
US-A-4898768	06-02-90	EP-A- 0462228 WO-A- 9009464 US-A- 5037517	27-12-91 23-08-90 06-08-91
GB-A-2166162	30-04-86	US-A- 4591418 AU-B- 570602 AU-A- 3761885 CA-A- 1211073 CH-A- 671584 DE-A- 3506623 FR-A- 2572421 JP-C- 1724274 JP-B- 4008503 JP-A- 61104069	27-05-86 17-03-88 01-05-86 09-09-86 15-09-89 30-04-86 02-05-86 24-12-92 17-02-92 22-05-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/CH 96/00173A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C28/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,89 07159 (SIEMENS) 10.August 1989	1,3,4,8, 11
A	siehe Ansprüche 1,4,5,7 ---	2
X	EP,A,0 428 740 (THE FURUKAWA ELECTRIC) 29.Mai 1991	1,3,4,6
A	siehe Seite 2, Zeile 1-7; Ansprüche 1,7,8,13,15 ---	2
X	WO,A,87 04812 (PRECI-COAT) 13.August 1987	2
A	---	1,3,4
A	GB,A,2 186 000 (TADANOBU OKUBO) 5.August 1987 siehe Seite 1, Zeile 1-8 siehe Seite 2, Zeile 51 - Zeile 58; Ansprüche 1,3 ---	1,2

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16.September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27.09.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 96/00173

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB,A,1 016 309 (SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION) 12.Januar 1966 siehe Seite 1, Zeile 1-20; Anspruch 1 ---	1,2
A	US,A,4 898 768 (HARBHAJAN S. RANDHAWA) 6.Februar 1990 siehe Ansprüche 1-10 ---	1-4,6
A	GB,A,2 166 162 (THE PARKER PEN COMPANY) 30.April 1986 siehe Anspruch 1 -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen

PCT/CH 96/00173

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-8907159	10-08-89	EP-A- 0397731 US-A- 5499905	22-11-90 19-03-96
EP-A-428740	29-05-91	WO-A- 9013685 US-A- 5409762	15-11-90 25-04-95
WO-A-8704812	13-08-87	CH-A- 667361 EP-A- 0258283 JP-B- 8032964 JP-T- 63502288 US-A- 4973388	14-10-88 09-03-88 29-03-96 01-09-88 27-11-90
GB-A-2186000	05-08-87	JP-B- 6039684 JP-A- 62182267	25-05-94 10-08-87
GB-A-1016309		KEINE	
US-A-4898768	06-02-90	EP-A- 0462228 WO-A- 9009464 US-A- 5037517	27-12-91 23-08-90 06-08-91
GB-A-2166162	30-04-86	US-A- 4591418 AU-B- 570602 AU-A- 3761885 CA-A- 1211073 CH-A- 671584 DE-A- 3506623 FR-A- 2572421 JP-C- 1724274 JP-B- 4008503 JP-A- 61104069	27-05-86 17-03-88 01-05-86 09-09-86 15-09-89 30-04-86 02-05-86 24-12-92 17-02-92 22-05-86